

Implementación de DFT en sistemas periódicos

Plan

Red cristalina. Red recíproca.

Teorema de Bloch.

Bases.

Pseudopotenciales.

Parametros: cutoffs, kpoints.

•

Ingredientes

Definición de la geometría. Red cristalina.

Interacción electron-electrón: DFT.

Red recíproca.

Interacción electrón-red: pseudopotenciales.

Funciones bases.

Periodicidad

Celda unidad que se repite
periodicamente

Paralelepípedo definido por
tres vectores $\vec{a}_1 \vec{a}_2 \vec{a}_3$

Una base de átomos en posiciones

$$\begin{aligned}\vec{\tau}_a &= x \vec{a}_1 + y \vec{a}_2 + z \vec{a}_3 \\ &= X \vec{i}_1 + Y \vec{j}_2 + Z \vec{k}_3\end{aligned}$$

.

Una red.

$$\begin{aligned}\vec{R} &= n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \\ n_i &= 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots\end{aligned}$$

Cristal

$$\vec{R}_{n_1, n_2, n_3, a} = \vec{R} + \vec{\tau}_a$$

Red recíproca

Conjunto de vectores \mathbf{G} que satisfacen

$$\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi l, \quad l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Esto se cumple si

$$\vec{G} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3, \quad \text{con } \vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$$

En redes tridimensionales los vectores primitivos son

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}, \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}, \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}.$$

Teorema de Fourier en redes cristalinas

Toda función periódica $f(\vec{r} + \vec{R}) = f(\vec{r})$ se puede expandir

$$f(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} f_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}},$$

$$\text{con } f_{\vec{G}} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} f(\vec{r}) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} d^3\vec{r}$$

$\Omega = \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3$ es el volumen de la celda unidad.

Ley de Bragg en el lenguaje de la red recíproca

$$\Delta \vec{k} = \vec{G}$$

Donde $\Delta \vec{k} = \vec{k}_2 - \vec{k}_1$ es el cambio de vector de onda del rayo X en la difracción.

Teorema de Bloch

En un sistema periódico infinito perfecto el conjunto de soluciones de ecuación de Schrödinger se pueden representar de la forma

$$\phi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \sum_{\vec{G}} c_{n,\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}},$$

Los estados monoelectrónicos en un cristal periódico perfecto se caracterizan por un índice de banda (n) y un vector de onda (\vec{k}).

El conjunto de energías monoelectrónicas $\epsilon_{n,\vec{k}}$ se llama

Estructura de bandas.

Vectores de onda

Consideremos un cristal limitado por $N_1 \vec{a}_1, N_2 \vec{a}_2, N_3 \vec{a}_3$
de modo que tiene $N = N_1 N_2 N_3$ celdas

Condiciones de frontera periódicas

$$\phi(\vec{r}) = \phi(\vec{r} + N_1 \vec{a}_1) = \phi(\vec{r} + N_2 \vec{a}_2) = \phi(\vec{r} + N_3 \vec{a}_3)$$

Se puede demostrar que todos los estados monoelectrónicos
se catalogan con los vectores de onda

$$\vec{k} = \frac{n_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{n_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{n_3}{N_3} \vec{b}_3, \quad \text{con } n_i = 0, 1, 2, \dots, N_i - 1$$

Vectores de onda

$$\vec{k} = \frac{n_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{n_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{n_3}{N_3} \vec{b}_3, \quad \text{con } n_i = 0, 1, 2, \dots, N_i - 1.$$

Son exactamente $N = N_1 N_2 N_3$ vectores \vec{k} , uno por celda.

Si el cristal tiene M electrones por celda, hay NM electrones en todo el cristal, a cada uno de los N vectores de onda le corresponden M estados ocupados diferenciados por el índice de banda.

A $T=0$ K los índices de banda cumplen

Estados ocupados: $n=1, 2, \dots, M$

Estados desocupados: $n=M+1, M+2, \dots$

Vectores de onda en el “límite termodinámico”

$$\vec{k} = \frac{n_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{n_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{n_3}{N_3} \vec{b}_3, \quad \text{con } n_i = 0, 1, 2, \dots, N_i - 1$$

Son exactamente $N = N_1 N_2 N_3$ vectores \vec{k} , uno por celda.

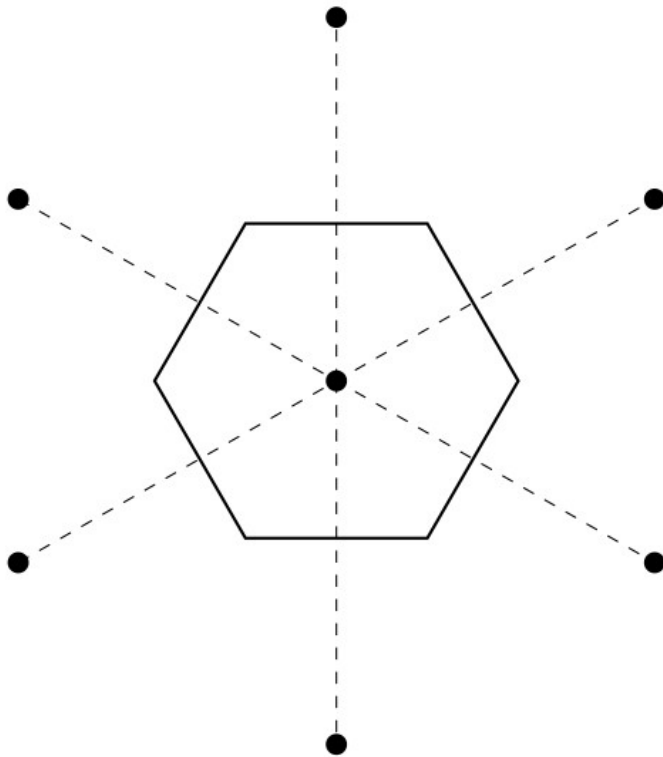
Si el cristal es infinito los vectores de onda forman un continuo.

La región ocupada por los vectores de onda tiene el volumen de una celda unidad de la red recíproca, centrada en $\mathbf{G}=0$.

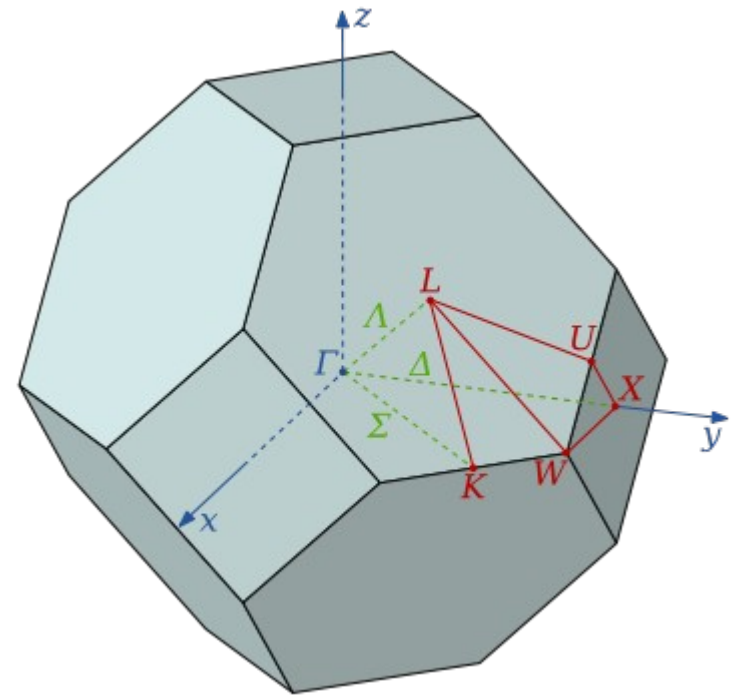
Dos vectores \mathbf{k} que se diferencien en un vector \mathbf{G} de la red recíproca son equivalentes. Cualquier celda elemental de la red recíproca contiene todos los \mathbf{k} para describir todos los estados del cristal.

$$\phi_{n, \vec{k} + \vec{G}_0}(\vec{r}) = e^{i(\vec{k} + \vec{G}_0) \cdot \vec{r}} \sum_{\vec{G}} c_{n, \vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \sum_{\vec{G}} c_{n, \vec{G}} e^{i(\vec{G} + \vec{G}_0) \cdot \vec{r}} = \phi_{n, \vec{k}}(\vec{r}),$$

1ra Zona de Brillouin

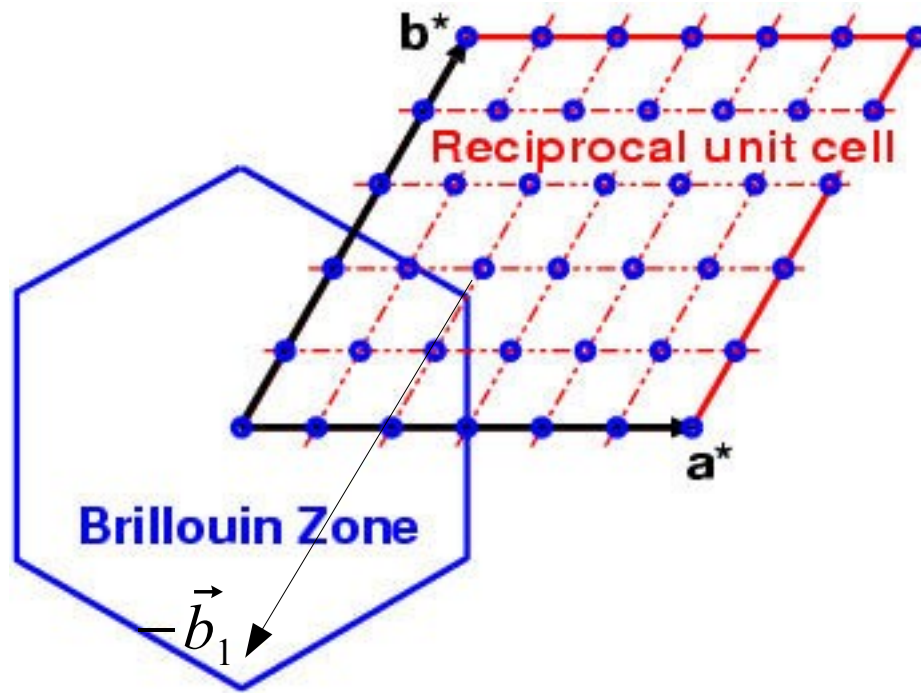


Los puntos de la figura pertenecen a una red recíproca en 2D. La 1ZB es el conjunto de puntos más cercanos a un punto de la red que a cualquier otro punto de esta.



1ra Zona de Brillouin de la red 3D cubica centrada en las caras (fcc). fcc es la red de los metales simples y de los semiconductores Si y GaAs.

1ra Zona de Brillouin vs celda unidad recíproca



$$\vec{k} = \frac{n_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{n_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{n_3}{N_3} \vec{b}_3,$$

con $n_i = 0, 1, 2, \dots, N_i - 1$

Dos vectores \mathbf{k} que se diferencien en un vector \mathbf{G} de la red recíproca son equivalentes. La celda unidad y la ZB contienen vectores \mathbf{k} equivalentes.

Diagrama de bandas en la 1ZB

Es imposible representar en una figura los $\epsilon_{n, \vec{k}}$ cuando los vectores de onda \vec{k} forman una malla de una región espacial. En vez de eso se grafican las energías $\epsilon_{n, \vec{k}}$ tomando los \vec{k} a lo largo de una trayectoria en la 1ZB.

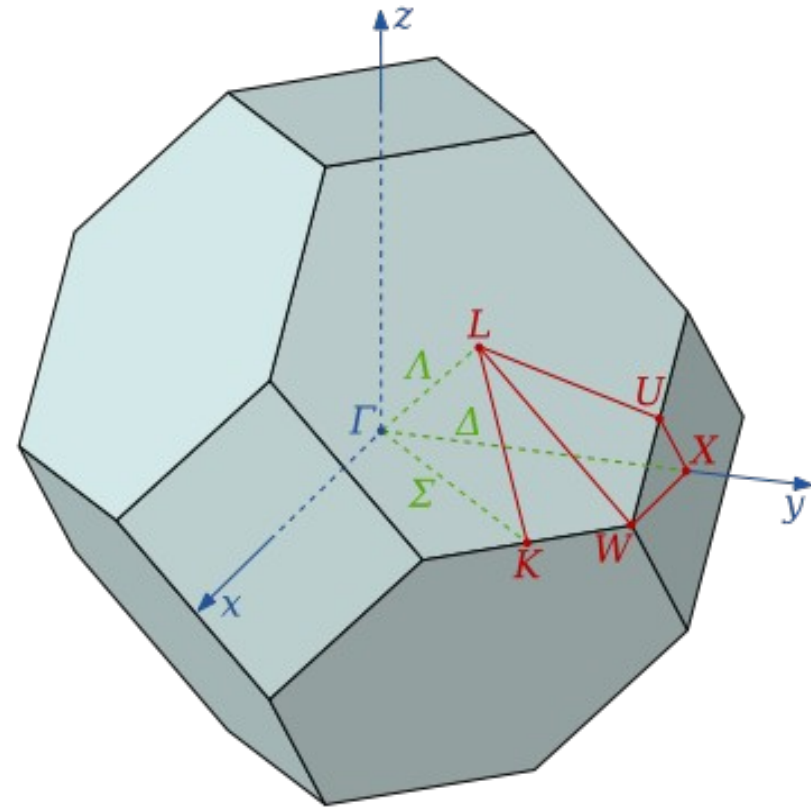
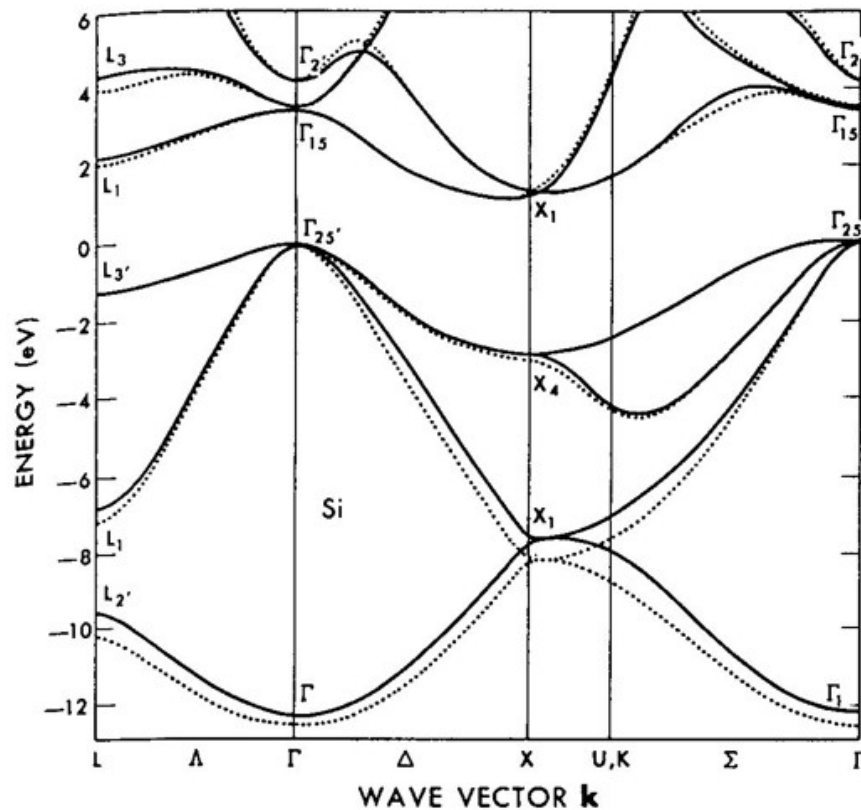
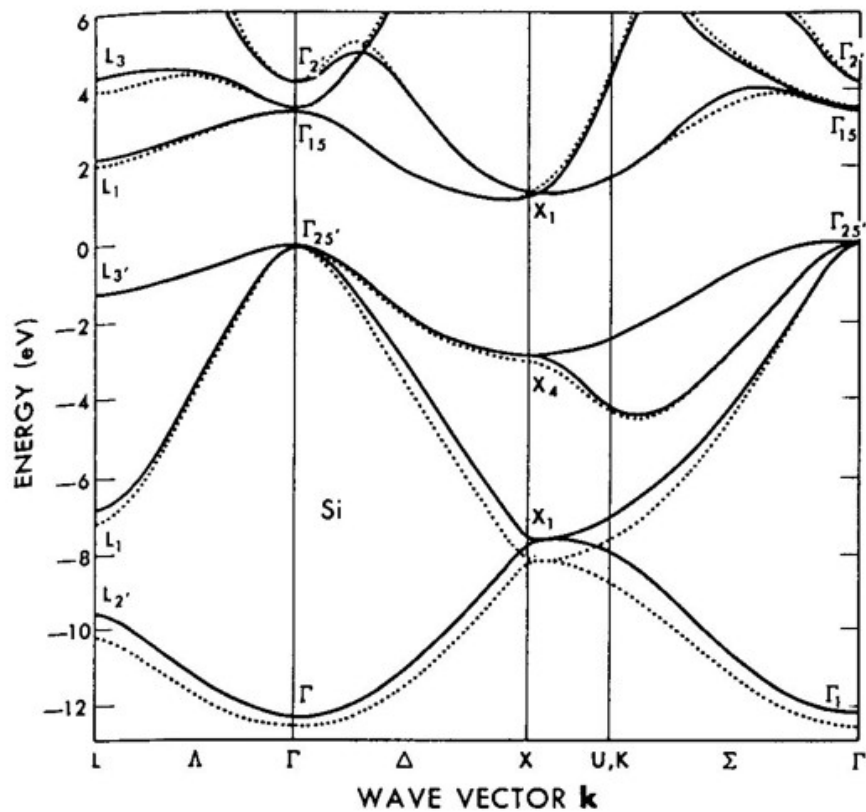
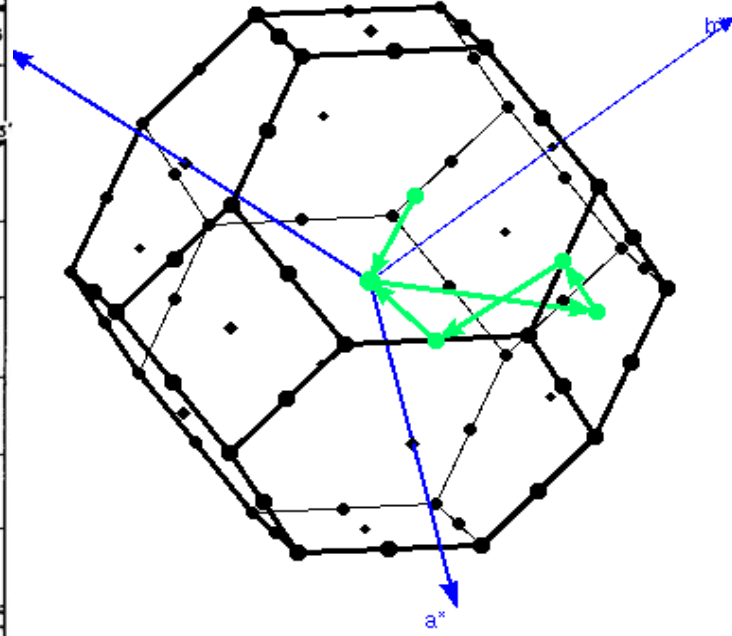


Diagrama de bandas

Es imposible representar en una figura los $\epsilon_{n, \vec{k}}$ cuando los vectores de onda \vec{k} forman una malla de una región espacial. En vez de eso se grafican las energías $\epsilon_{n, \vec{k}}$ tomando los \vec{k} a lo largo de una trayectoria en la 1ZB



Primitive Brillouin Zone



Delete Last Selected Point		Delete All Selected Poi	
Rotation Step:		5	
# of Selected Points:		6	
#	reciprocal coordinates	label	
1	0.50000 0.50000 0.50000	L	
2	0.00000 0.00000 0.00000	Γ	
3	0.50000 0.50000 0.00000	X	
4	0.62500 0.62500 0.25000	U	
5	0.75000 0.37500 0.37500	K	
6	0.00000 0.00000 0.00000	Γ	
7			
8			
9			
10			
11			
12			
13			
14			
15			
16			

Cálculos SCF: funciones bases

Parameter

A PW basis set for states of wave vector \mathbf{k} is defined as

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}\Omega}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}, \quad \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{cut}$$

Ω = unit cell volume, $\mathcal{N}\Omega$ = crystal volume, E_{cut} = cutoff on the kinetic energy of PWs (in order to have a finite number of PWs!). The PW basis set is *complete* for $E_{cut} \rightarrow \infty$ and *orthonormal*: $\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle = \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$

The components on a PW basis set are the *Fourier transform*:

$$|\psi_i\rangle = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle$$

$$c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} = \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \psi_i \rangle = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}\Omega}} \int \psi_i(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = \tilde{\psi}_i(\mathbf{k} + \mathbf{G}).$$

! Una ecuación para cada vector \mathbf{k} !

Hamiltonian diagonalization

The solution of $H_{KS}\psi_i = \epsilon_i\psi_i$ at fixed potential:

$$\sum_{\mathbf{G}'} (H_{KS}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') - \epsilon_i \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}) c_{i, \mathbf{k} + \mathbf{G}'} = 0$$

requires the *diagonalization* of the matrix H_{KS} , whose matrix elements are:

$$H_{KS}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') = \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | H_{KS} | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle$$

Matrix element of the Hamiltonian in PWs

- Kinetic energy term:

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | T | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$$

- Hartree and exchange correlation terms:

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | V_H | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle = V_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') = 4\pi e^2 n \frac{(\mathbf{G} - \mathbf{G}')}{|\mathbf{G} - \mathbf{G}'|^2} \quad (\mathbf{G} \neq \mathbf{G}')$$

and

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | V_{xc} | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle = V_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$$

where

$$f(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega} \int f(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

is the *Fourier Transform* of $f(\mathbf{r})$.

- External ionic potential:

$$\hat{V} \equiv V(\mathbf{r}) = \sum_{\mu \in \text{cell}} \sum_{\mathbf{R}} V_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\mu} - \mathbf{R})$$

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | V | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle &= \frac{1}{\mathcal{N}\Omega} \int e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} \sum_{\mu} \sum_{\mathbf{R}} V_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\mu} - \mathbf{R}) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ &= \sum_{\mu} S_{\mu}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') V_{\mu}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \end{aligned}$$

where $S_{\mu}(\mathbf{G})$ is the *structure factor*, containing geometrical information:

$$S_{\mu}(\mathbf{G}) = \sum_{\mathbf{d}_i \in \text{cell}}^{\text{type } \mu} e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{d}_i}$$

If the potential has spherical symmetry, $V(\mathbf{r}) = V(r)$, then:

$$V(\mathbf{G}) = V(G) = \frac{4\pi}{\Omega} \int r^2 V(r) \frac{\sin(Gr)}{G} dr.$$

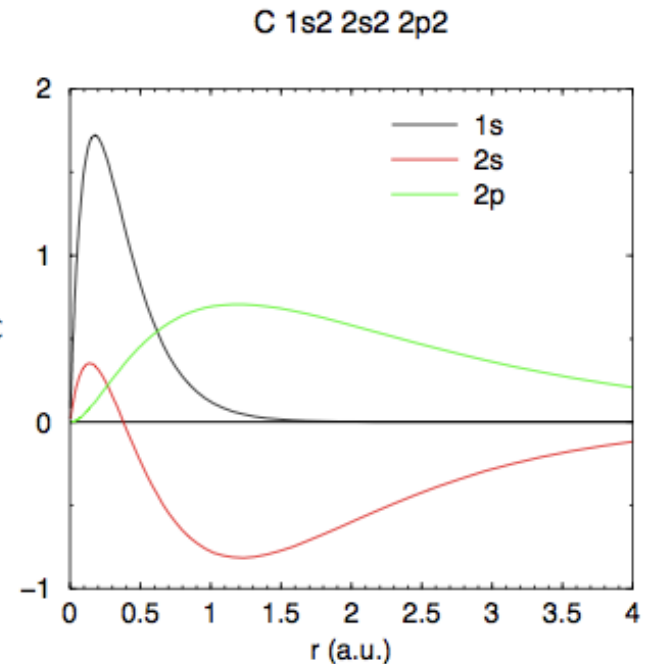
Pseudopotenciales

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | V | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle &= \frac{1}{\mathcal{N}\Omega} \int e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mu} \sum_{\mathbf{R}} V_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\mu} - \mathbf{R}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ &= \sum_{\mu} S_{\mu}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') V_{\mu}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \end{aligned}$$

← Need fast decay to 0

Are PWs a practical basis set for electronic structure calculations? Not really! From elementary Fourier analysis: length scale $\delta \longrightarrow$ Fourier components up to $q \sim 2\pi/\delta$. In a solid, this means $\sim 4\pi(2\pi/\delta)^3/3\Omega_{BZ}$ PWs (Ω_{BZ} = volume of the Brillouin Zone).

Estimate for diamond: 1s wavefunction has $\delta \simeq 0.1$ a.u., $\Omega = (2\pi)^3/(a_0^3/4)$ with lattice parameter $a_0 = 6.74$ a.u. \longrightarrow 250,000 PWs!



Pseudopotenciales

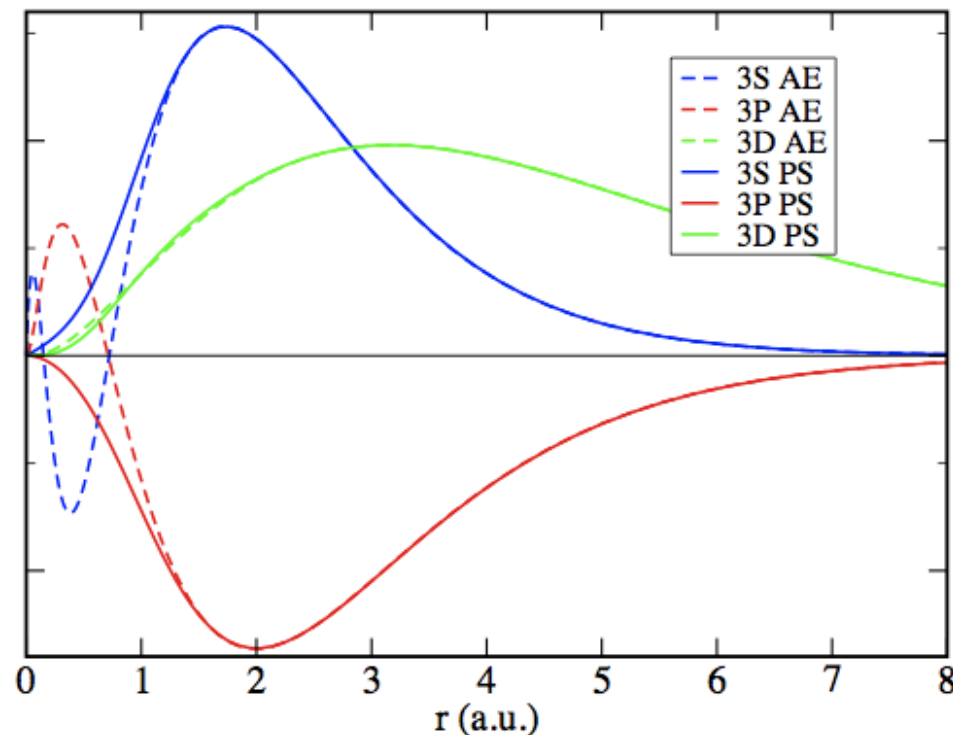
Objetivos

Sacar del cálculo los niveles profundos (core) que no influyen en la química.

Eliminar las oscilaciones de los orbitales cerca del núcleo. No importan para la química y demandan muchas ondas planas.

Norm-Conserving Pseudopotentials

Electron-ionic core interactions are typically represented by a nonlocal *Norm-Conserving Pseudopotential* (NCPP): a soft potential for valence electrons only (core electrons disappear from the calculation) having pseudo-wavefunctions containing no “orthonormality wiggles”



In many systems, NCPP's allow accurate calculations with moderate-size ($E_c \sim 10 - 20Ry$) plane-wave basis sets

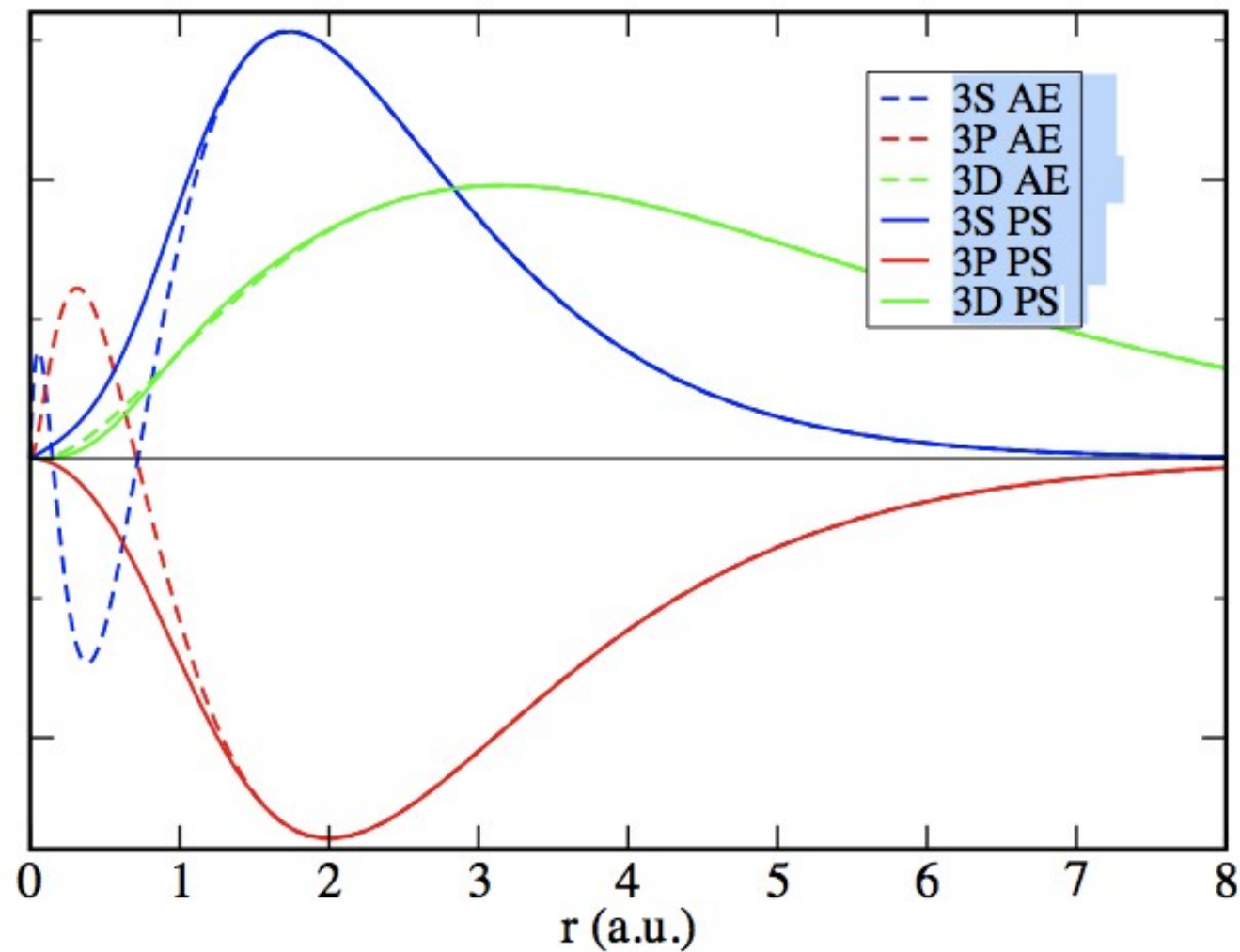
Norm-Conserving Pseudopotentials:

Norm-Conserving, DFT-based PPs were introduced by Hamann, Schlüter, Chiang in 1979. For a given reference atomic configuration, they must meet the following conditions:

- $\epsilon_l^{ps} = \epsilon_l^{ae}$
- $\phi_l^{ps}(r)$ is nodeless
- $\phi_l^{ps}(r) = \phi_l^{ae}(r)$ for $r > r_c$
- $\int_{r < r_c} |\phi_l^{ps}(r)|^2 r^2 dr = \int_{r < r_c} |\phi_l^{ae}(r)|^2 r^2 dr$

where $\phi_l^{ae}(r)$ is the radial part of the atomic valence wavefunction with l angular momentum, ϵ_l^{ae} its orbital energy. The *core radius* r_c is approximately at the outermost maximum of the wavefunction.

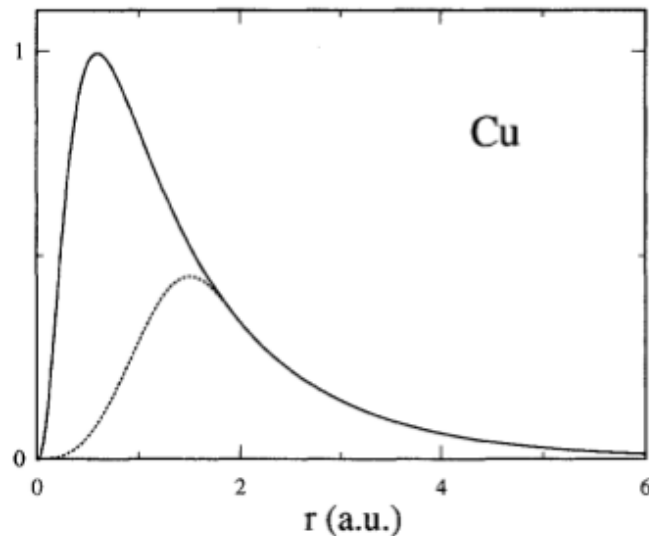
Línea continua (PS): pseudo orbitales
Línea discontinua (AE): orbitales reales



Limitations of norm-conserving pseudopotentials

NCPP's are still "hard" and require a large plane-wave basis sets ($E_c > 70Ry$) for first-row elements (in particular N, O, F) and for transition metals, in particular the 3d row: Cr, Mn, Fe, Co, Ni, ...

Even if just one atom is "hard", a high cutoff is required. This translates into large CPU and RAM requirements. *Ultrasoft (Vanderbilt) pseudopotentials (USPP)* are devised to overcome such a problem:



3d pseudo- and all-electron orbitals for Cu (Laasonen et al, Phys. Rev. B 47, 10142 (1993))

Parámetros fundamentales para un calculo SCF

¿Cuántas ondas planas?

¿Cuántos puntos k ?

Metales: parámetro de smearing.

¿Cuántas ondas planas? Cutoffs

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle = \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}, \quad \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{cut}$$

Densidad de carga

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i, \mathbf{k}} f_{i, \mathbf{k}} \psi_{i, \mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \psi_{i, \mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

$$n(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega} \int n(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = \sum_{\mathbf{G}'} \sum_{i, \mathbf{k}} f_{i, \mathbf{k}} c_{i, \mathbf{k} + \mathbf{G}'}^* c_{i, \mathbf{k} + \mathbf{G} + \mathbf{G}'}$$

Potencial de Hartree y de intercambio-correlación

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | V_H | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle = V_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') = 4\pi e^2 \frac{n(\mathbf{G} - \mathbf{G}')}{|\mathbf{G} - \mathbf{G}'|^2}$$

and

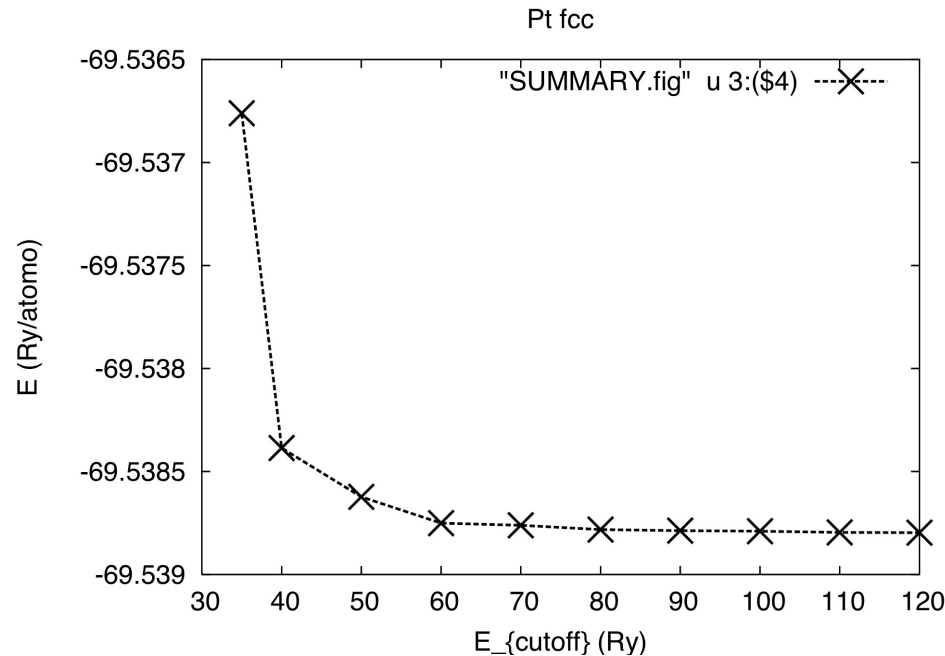
$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | V_{xc} | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle = V_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$$

$$\max(|\mathbf{G} - \mathbf{G}'|) = 2 \max(G)$$

$$\therefore \therefore E'_{cut} = 4 E_{cut}$$

¿Cuántas ondas planas? Cutoffs

Hay que hacer un estudio de convergencia

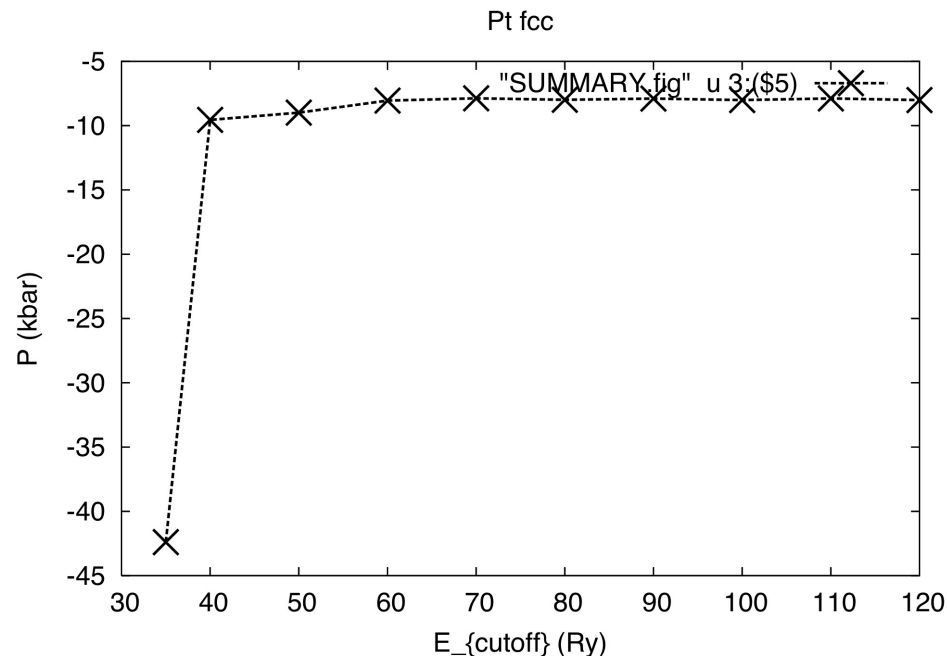


Un criterio razonable

$$\frac{|E(\text{cutoff}) - E(\infty)|}{N_{\text{atomos}}} < 0.01 \text{ eV} \text{ o } 0.001 \text{ eV}$$

¿Cuántas ondas planas? Cutoffs

Mejor es estudiar la convergencia de la propiedad que quiere calcular



Un criterio razonable

$$|P(E_{cut}) - P(\infty)| < 1 \text{ kbar}$$

¿Cuántas ondas planas? Cutoffs

Si quiere optimizar geometría, vea la convergencia de las fuerzas

Un criterio razonable

$$|F(E_{cut}) - F(\infty)| < 0.01 \text{ eV/\AA} \sim 0.0004 \text{ a.u.}$$

$$1 \text{ a.u.} = 1 \text{ Ry/1 bohr} = 13.6/0.5292 \text{ eV/\AA}$$

¿Cuántas ondas planas? Cutoffs

Recuerde que para la densidad de carga hay un cutoff distinto.

Con pseudopotenciales de norma conservada

$$E_{cut}^n = 4 E_{cut}^\phi$$

Con pseudopotenciales ultrasuaves y PAW

$$E_{cut}^n = \alpha E_{cut}^\phi, \text{ típicamente } 6 \leq \alpha \leq 12$$

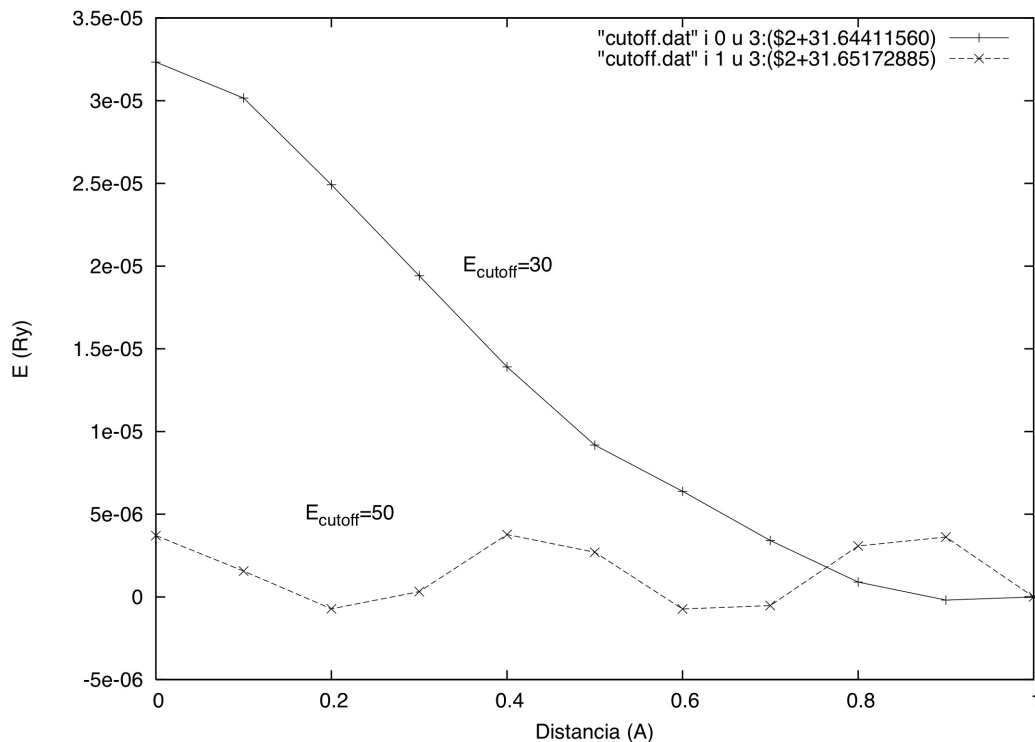
Recomendación si trabaja con PP ultrasuaves:

- Ponga un cutoff para la densidad de carga grande (600 Ry),
- Optimice el cutoff de las funciones de ondas (20-45 Ry).
- Finalmente reduzca el cutoff de la densidad de carga.

Cutoff de la densidad de carga y Fast Fourier Transform

$V_{xc}(n(\mathbf{r})) \Leftrightarrow V_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$ via Fast Fourier Transform

rompe la simetría de traslación en el espacio libre se restringe a la malla (grilla) de la FFT.



Energía de un átomo de oxígeno en la posición (x,0,0) en una supercelda cúbica de 10Å de lado. Las variaciones se deben al hecho de que la FFT restringe la simetría traslacional del espacio libre.

Puntos \mathbf{k}

$$E_{\text{celda}} = \frac{1}{N} \left[\sum_{\mathbf{k}} \sum_{i=1} f_{i,\mathbf{k}} \epsilon_{i,\mathbf{k}} - \int v_{xc}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \right],$$

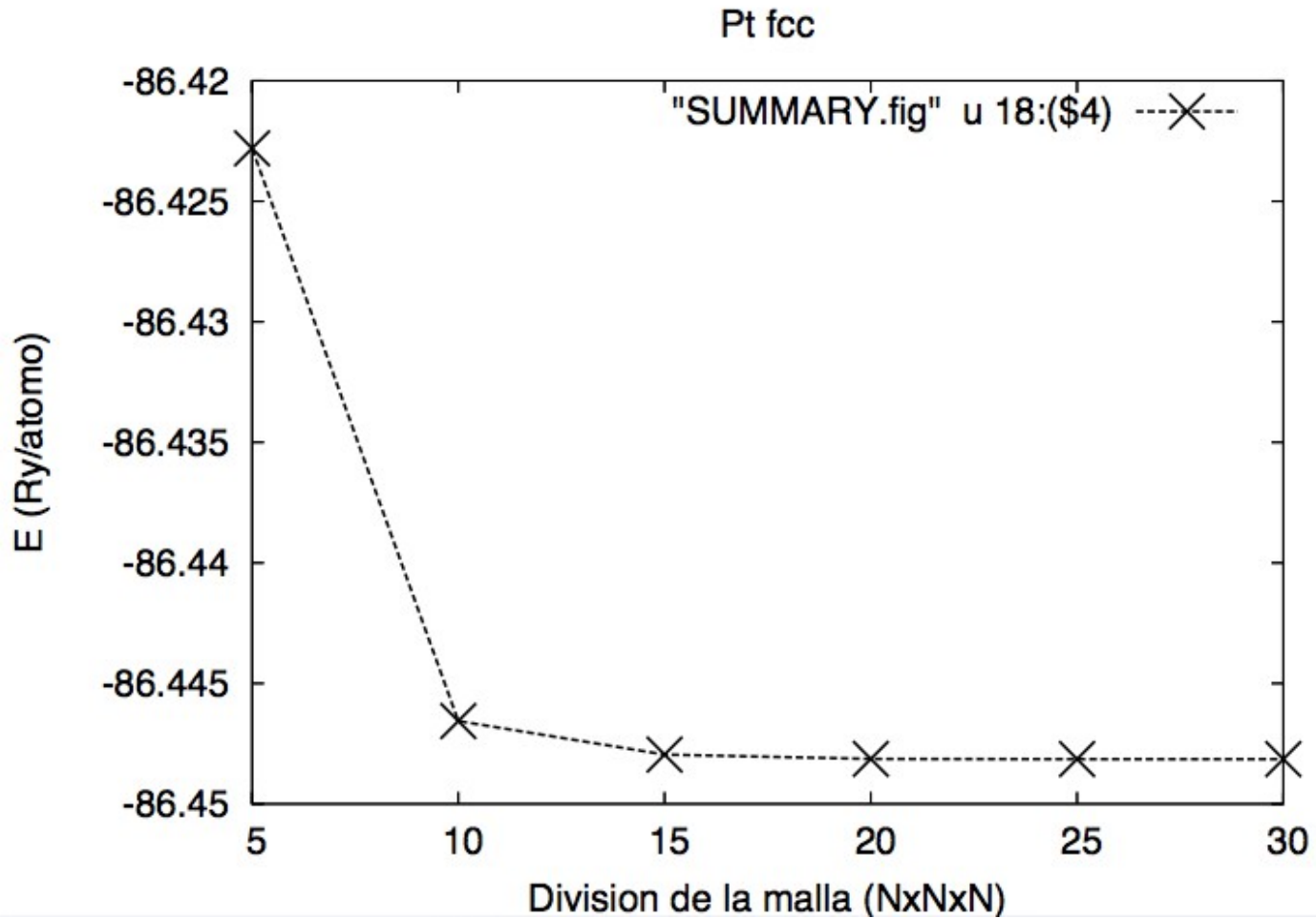
$$\mathbf{k} = \frac{n_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{n_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{n_3}{N_3} \mathbf{b}_3, \quad N = N_1 N_2 N_3 \text{ vectores}$$

$E_{\text{celda}}(N_1, N_2, N_3) \rightarrow E$ cuando $N \rightarrow \infty$.

En la práctica, afortunadamente converge para $N_i \sim 1 - 30$.

Mientras mas grande la celda menor N_i se necesita.

Puntos k



Puntos k

Estrella del vector de onda: $\vec{k}' = T\vec{k}$,

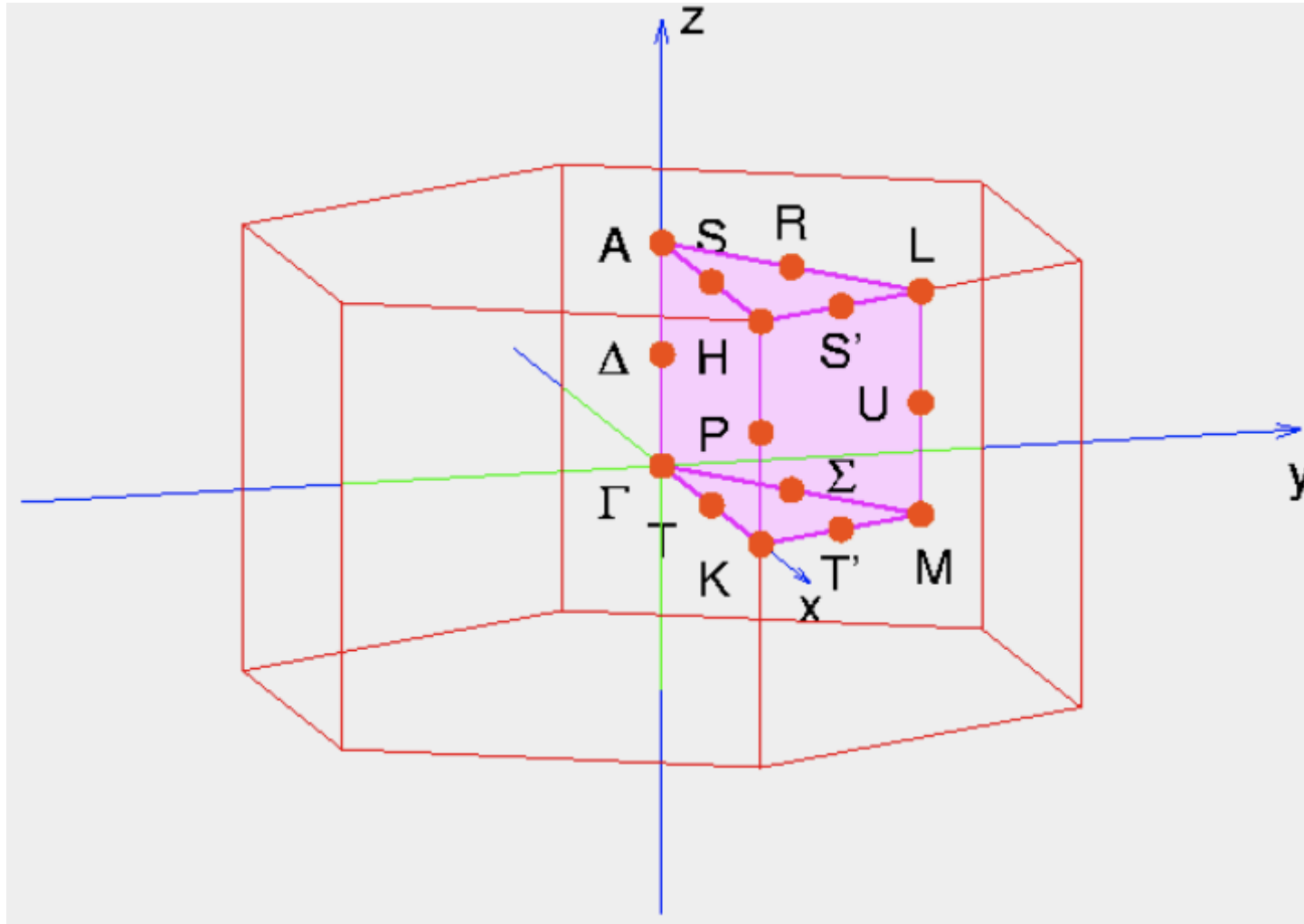
T es una operaci' on del grupo del vector de onda (subconjunto del grupo puntual).

$$\psi_{i,T\vec{k}}\vec{r} = \psi_{i,\vec{k}}T^{-1}\vec{r}, \quad E_i(T\vec{k}) = E_i(\vec{k})$$

$$\frac{1}{V} \sum_{\vec{k} \in \vec{BZ}} f(\vec{k}) \leftrightarrow \frac{1}{V} \sum_{\vec{k} \in IBZ} \sum_T f(T^{-1}\vec{k}) \rightarrow \sum_{\vec{k} \in Irr} w_{\vec{k}} f(\vec{k})$$

PWSCF Ver nosym=.true.verb/ false

Puntos k : Parte irreducible



Solamente se calculan funciones de onda para los puntos k no equivalentes por simetría. Para las demás, se hacen transformaciones de simetría en lugar de resolver las ecuaciones cuánticas.

Implementación de DFT en sistemas periódicos

Plan

Red cristalina. Red recíproca.

Teorema de Bloch.

Bases.

Pseudopotenciales.

Parametros: cutoffs, kpoints.

.

Ingredientes

Definición de la geometría. Red cristalina.

Interacción electron-electrón: DFT.

Red recíproca.

Interacción electrón-red: pseudopotenciales.

Funciones bases.

Periodicidad

Celda unidad que se repite
periodicamente

Paralelepípedo definido por
tres vectores $\vec{a}_1 \vec{a}_2 \vec{a}_3$

Una base de átomos en posiciones

$$\begin{aligned}\vec{\tau}_a &= x \vec{a}_1 + y \vec{a}_2 + z \vec{a}_3 \\ &= X \vec{i}_1 + Y \vec{j}_2 + Z \vec{k}_3\end{aligned}$$

Una red.

$$\begin{aligned}\vec{R} &= n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \\ n_i &= 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots\end{aligned}$$

Cristal

$$\vec{R}_{n_1, n_2, n_3, a} = \vec{R} + \vec{\tau}_a$$

Red recíproca

Conjunto de vectores \mathbf{G} que satisfacen

$$\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi l, \quad l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Esto se cumple si

$$\vec{G} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3, \quad \text{con } \vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$$

En redes tridimensionales los vectores primitivos son

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}, \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}, \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}.$$

Teorema de Fourier en redes cristalinas

Toda función periódica $f(\vec{r} + \vec{R}) = f(\vec{r})$ se puede expandir
$$f(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} f_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}},$$

con
$$f_{\vec{G}} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} f(\vec{r}) e^{-i\vec{G}\cdot\vec{r}} d^3\vec{r}$$

$\Omega = \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3$ es el volumen de la celda unidad.

Ley de Bragg en el lenguaje de la red recíproca

$$\Delta \vec{k} = \vec{G}$$

Donde $\Delta \vec{k} = \vec{k}_2 - \vec{k}_1$ es el cambio de vector de onda del rayo X en la difracción.

Teorema de Bloch

En un sistema periódico infinito perfecto el conjunto de soluciones de ecuación de Schrödinger se pueden representar de la forma

$$\phi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \sum_{\vec{G}} c_{n,\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}},$$

Los estados monoeléctricos en un cristal periódico perfecto se caracterizan por un índice de banda (n) y un vector de onda (\vec{k}).

El conjunto de energías monoeléctricas $\epsilon_{n,\vec{k}}$ se llama **Estructura de bandas**.

Vectores de onda

Consideremos un cristal limitado por $N_1 \vec{a}_1, N_2 \vec{a}_2, N_3 \vec{a}_3$
de modo que tiene $N = N_1 N_2 N_3$ celdas

Condiciones de frontera periódicas

$$\phi(\vec{r}) = \phi(\vec{r} + N_1 \vec{a}_1) = \phi(\vec{r} + N_2 \vec{a}_2) = \phi(\vec{r} + N_3 \vec{a}_3)$$

Se puede demostrar que todos los estados monoelectrónicos
se catalogan con los vectores de onda

$$\vec{k} = \frac{n_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{n_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{n_3}{N_3} \vec{b}_3, \text{ con } n_i = 0, 1, 2, \dots, N_i - 1$$

Vectores de onda

$$\vec{k} = \frac{n_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{n_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{n_3}{N_3} \vec{b}_3, \text{ con } n_i = 0, 1, 2, \dots, N_i - 1.$$

Son exactamente $N = N_1 N_2 N_3$ vectores \vec{k} , uno por celda.

Si el cristal tiene M electrones por celda, hay NM electrones en todo el cristal, a cada uno de los N vectores de onda le corresponden M estados ocupados diferenciados por el índice de banda.

A $T=0$ K los índices de banda cumplen

Estados ocupados: $n=1, 2, \dots, M$

Estados desocupados: $n=M+1, M+2, \dots$

Vectores de onda en el “límite termodinámico”

$$\vec{k} = \frac{n_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{n_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{n_3}{N_3} \vec{b}_3, \quad \text{con } n_i = 0, 1, 2, \dots, N_i - 1$$

Son exactamente $N = N_1 N_2 N_3$ vectores \vec{k} , uno por celda.

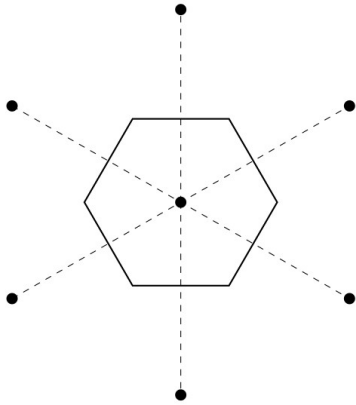
Si el cristal es infinito los vectores de onda forman un continuo.

La región ocupada por los vectores de onda tiene el volumen de una celda unidad de la red recíproca, centrada en $\mathbf{G}=0$.

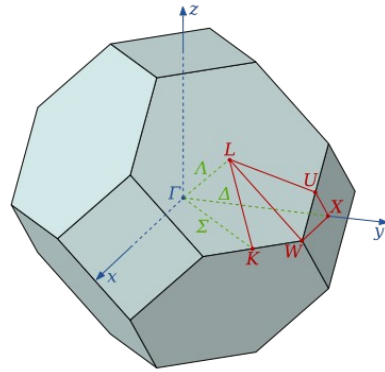
Dos vectores \mathbf{k} que se diferencien en un vector \mathbf{G} de la red recíproca son equivalentes. Cualquier celda elemental de la red recíproca contiene todos los \mathbf{k} para describir todos los estados del cristal.

$$\phi_{n, \vec{k} + \vec{G}_0}(\vec{r}) = e^{i(\vec{k} + \vec{G}_0) \cdot \vec{r}} \sum_{\vec{G}} c_{n, \vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \sum_{\vec{G}} c_{n, \vec{G}} e^{i(\vec{G} + \vec{G}_0) \cdot \vec{r}} = \phi_{n, \vec{k}}(\vec{r}),$$

1ra Zona de Brillouin

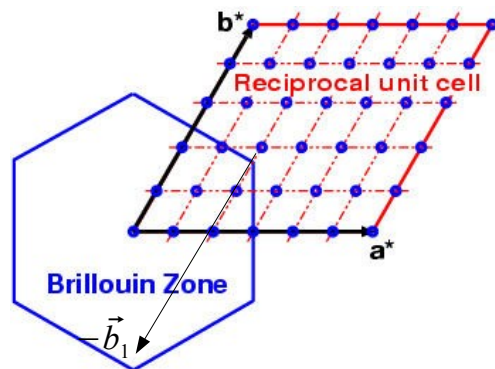


Los puntos de la figura pertenecen a una red recíproca en 2D. La 1ZB es el conjunto de puntos más cercanos a un punto de la red que a cualquier otro punto de esta.



1ra Zona de Brillouin de la red 3D cúbica centrada en las caras (fcc). fcc es la red de los metales simples y de los semiconductores Si y GaAs.

1ra Zona de Brillouin vs celda unidad recíproca



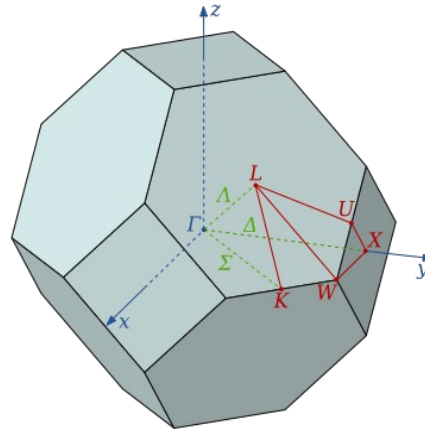
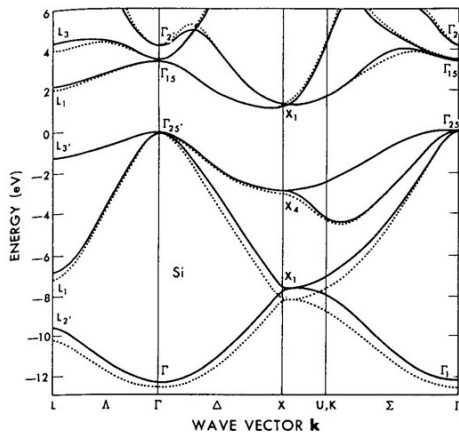
$$\vec{k} = \frac{n_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{n_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{n_3}{N_3} \vec{b}_3,$$

$$\text{con } n_i = 0, 1, 2, \dots, N_i - 1$$

Dos vectores \mathbf{k} que se diferencien en un vector \mathbf{G} de la red recíproca son equivalentes. La celda unidad y la ZB contienen vectores \mathbf{k} equivalentes.

Diagrama de bandas en la 1ZB

Es imposible representar en una figura los $\epsilon_{n, \vec{k}}$ cuando los vectores de onda \vec{k} forman una malla de una región espacial. En vez de eso se grafican las energías $\epsilon_{n, \vec{k}}$ tomando los \vec{k} a lo largo de una trayectoria en la 1ZB.

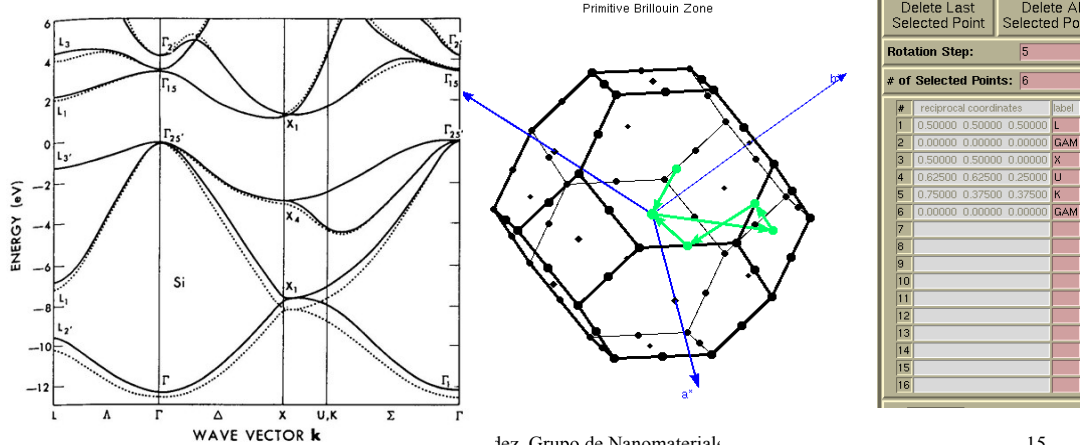


Eduardo Menendez, Grupo de Nanomaterials

Eduardo Menendez, GNM, Universidad de Chile. <http://www.gnm.cl>

Diagrama de bandas

Es imposible representar en una figura los $\epsilon_{n,\vec{k}}$ cuando los vectores de onda \vec{k} forman una malla de una región espacial. En vez de eso se grafican las energías $\epsilon_{n,\vec{k}}$ tomando los \vec{k} a lo largo de una trayectoria en la 1ZB



Cálculos SCF: funciones bases

Parameter

A PW basis set for states of wave vector \mathbf{k} is defined as

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}\Omega}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}, \quad \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{cut}$$

Ω = unit cell volume, $\mathcal{N}\Omega$ = crystal volume, E_{cut} = cutoff on the kinetic energy of PWs (in order to have a finite number of PWs!). The PW basis set is *complete* for $E_{cut} \rightarrow \infty$ and *orthonormal*: $\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle = \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$

The components on a PW basis set are the *Fourier transform*:

$$|\psi_i\rangle = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle$$

$$c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} = \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \psi_i \rangle = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}\Omega}} \int \psi_i(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = \tilde{\psi}_i(\mathbf{k} + \mathbf{G}).$$

! Una ecuación para cada vector \mathbf{k} !

Hamiltonian diagonalization

The solution of $H_{KS}\psi_i = \epsilon_i\psi_i$ at fixed potential:

$$\sum_{\mathbf{G}'} (H_{KS}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') - \epsilon_i \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}) c_{i, \mathbf{k} + \mathbf{G}'} = 0$$

requires the *diagonalization* of the matrix H_{KS} , whose matrix elements are:

$$H_{KS}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}') = \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | H_{KS} | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle$$

Matrix element of the Hamiltonian in PWs

- Kinetic energy term:

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | T | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$$

- Hartree and exchange correlation terms:

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | V_H | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle = V_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') = 4\pi e^2 \frac{n(\mathbf{G} - \mathbf{G}')}{|\mathbf{G} - \mathbf{G}'|^2} \quad (\mathbf{G} \neq \mathbf{G}')$$

and

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | V_{xc} | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle = V_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$$

where

$$f(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega} \int f(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

is the *Fourier Transform* of $f(\mathbf{r})$.

Eduardo Menendez, Grupo de Nanomaterials

Eduardo Menendez, GNM, Universidad de Chile. <http://www.gnm.cl>

- External ionic potential:

$$\hat{V} \equiv V(\mathbf{r}) = \sum_{\mu \in \text{cell}} \sum_{\mathbf{R}} V_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\mu} - \mathbf{R})$$

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | V | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle &= \frac{1}{\mathcal{N}\Omega} \int e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mu} \sum_{\mathbf{R}} V_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\mu} - \mathbf{R}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ &= \sum_{\mu} S_{\mu}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') V_{\mu}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \end{aligned}$$

where $S_{\mu}(\mathbf{G})$ is the *structure factor*, containing geometrical information:

$$S_{\mu}(\mathbf{G}) = \sum_{\mathbf{d}_i \in \text{cell}}^{type \mu} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{d}_i}$$

If the potential has spherical symmetry, $V(\mathbf{r}) = V(r)$, then:

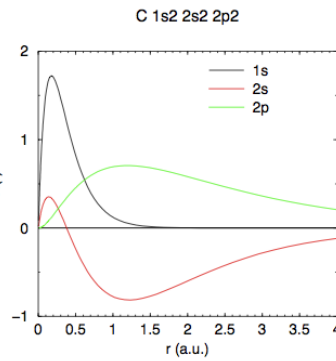
$$V(\mathbf{G}) = V(G) = \frac{4\pi}{\Omega} \int r^2 V(r) \frac{\sin(Gr)}{G} dr.$$

Pseudopotenciales

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | V | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle &= \frac{1}{\mathcal{N}\Omega} \int e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mu} \sum_{\mathbf{R}} V_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{d}_{\mu} - \mathbf{R}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ &= \sum_{\mu} S_{\mu}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') V_{\mu}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \leftarrow \text{Need fast decay to 0} \end{aligned}$$

Are PWs a practical basis set for electronic structure calculations? Not really! From elementary Fourier analysis: length scale $\delta \rightarrow$ Fourier components up to $q \sim 2\pi/\delta$. In a solid, this means $\sim 4\pi(2\pi/\delta)^3/3\Omega_{BZ}$ PWs (Ω_{BZ} = volume of the Brillouin Zone).

Estimate for diamond: $1s$ wavefunction has $\delta \simeq 0.1$ a.u., $\Omega = (2\pi)^3/(a_0^3/4)$ with lattice parameter $a_0 = 6.74$ a.u. \rightarrow 250,000 PWs!



Pseudopotenciales

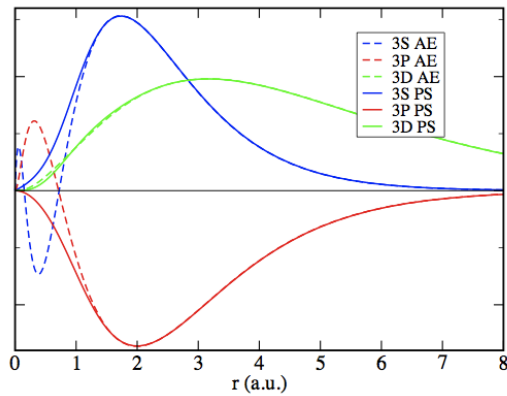
Objetivos

Sacar del cálculo los niveles profundos (core) que no influyen en la química.

Eliminar las oscilaciones de los orbitales cerca del núcleo. No importan para la química y demandan muchas ondas planas.

Norm-Conserving Pseudopotentials

Electron-ionic core interactions are typically represented by a nonlocal *Norm-Conserving Pseudopotential* (NCP): a soft potential for valence electrons only (core electrons disappear from the calculation) having pseudo-wavefunctions containing no “orthonormality wiggles”



In many systems, NCPP's allow accurate calculations with moderate-size ($E_c \sim 10 - 20Ry$) plane-wave basis sets

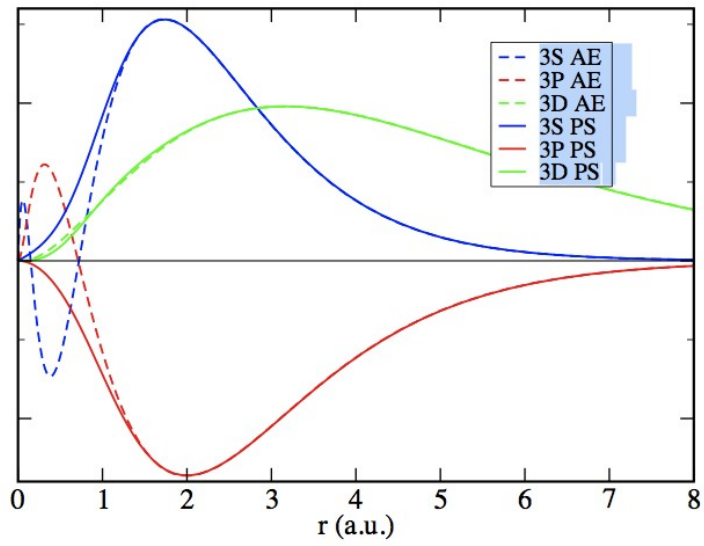
Norm-Conserving Pseudopotentials:

Norm-Conserving, DFT-based PPs were introduced by Hamann, Schlüter, Chiang in 1979. For a given reference atomic configuration, they must meet the following conditions:

- $\epsilon_l^{ps} = \epsilon_l^{ae}$
- $\phi_l^{ps}(r)$ is nodeless
- $\phi_l^{ps}(r) = \phi_l^{ae}(r)$ for $r > r_c$
- $\int_{r < r_c} |\phi_l^{ps}(r)|^2 r^2 dr = \int_{r < r_c} |\phi_l^{ae}(r)|^2 r^2 dr$

where $\phi_l^{ae}(r)$ is the radial part of the atomic valence wavefunction with l angular momentum, ϵ_l^{ae} its orbital energy. The *core radius* r_c is approximately at the outermost maximum of the wavefunction.

Línea continua (PS): pseudo orbitales
Línea discontinua (AE): orbitales reales



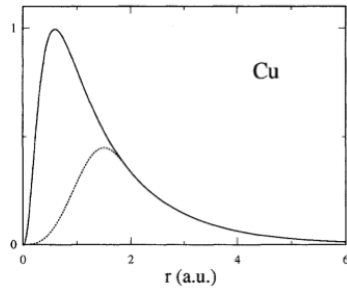
Eduardo Menendez, Grupo de Nanomaterials

Eduardo Menendez, GNM, Universidad de Chile. <http://www.gnm.cl>

Limitations of norm-conserving pseudopotentials

NCPP's are still "hard" and require a large plane-wave basis sets ($E_c > 70Ry$) for first-row elements (in particular N, O, F) and for transition metals, in particular the 3d row: Cr, Mn, Fe, Co, Ni, ...

Even if just one atom is "hard", a high cutoff is required. This translates into large CPU and RAM requirements. *Ultrasoft (Vanderbilt) pseudopotentials* (USPP) are devised to overcome such a problem:



3d pseudo- and all-electron orbitals for Cu (Laasonen et al, Phys. Rev. B 47, 10142 (1993))

Parámetros fundamentales para un calculo SCF

¿Cuántas ondas planas?

¿Cuántos puntos k?

Metales: parámetro de smearing.

¿Cuántas ondas planas? Cutoffs

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle = \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}, \quad \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{cut}$$

Densidad de carga

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i, \mathbf{k}} f_{i, \mathbf{k}} \psi_{i, \mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \psi_{i, \mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

$$n(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega} \int n(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = \sum_{\mathbf{G}'} \sum_{i, \mathbf{k}} f_{i, \mathbf{k}} c_{i, \mathbf{k} + \mathbf{G}'}^* c_{i, \mathbf{k} + \mathbf{G} + \mathbf{G}'}$$

Potencial de Hartree y de intercambio-correlación

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | V_H | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle = V_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') = 4\pi e^2 \frac{n(\mathbf{G} - \mathbf{G}')}{|\mathbf{G} - \mathbf{G}'|^2}$$

and

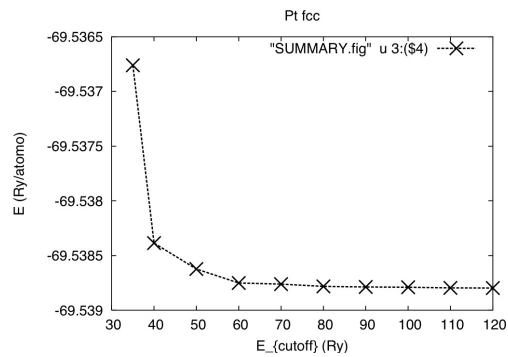
$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | V_{xc} | \mathbf{k} + \mathbf{G}' \rangle = V_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$$

$$\max(|\mathbf{G} - \mathbf{G}'|) = 2 \max(G)$$

$$\therefore \therefore E'_{cut} = 4 E_{cut}$$

¿Cuántas ondas planas? Cutoffs

Hay que hacer un estudio de convergencia



Un criterio razonable

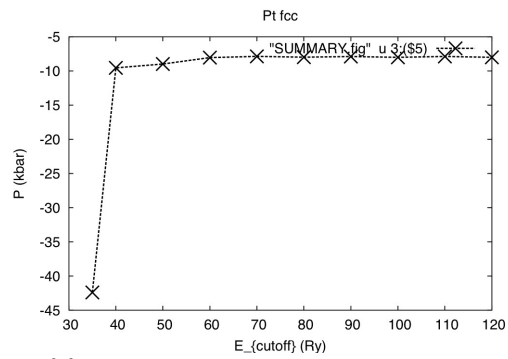
$$\frac{|E(\text{cutoff}) - E(\infty)|}{N_{\text{atomos}}} < 0.01 \text{ eV} \text{ o } 0.001 \text{ eV}$$

Eduardo Menendez, Grupo de Nanomaterials

Eduardo Menendez, GNM, Universidad de Chile. <http://www.gnm.cl>

¿Cuántas ondas planas? Cutoffs

Mejor es estudiar la convergencia de la propiedad que quiere calcular



Un criterio razonable

$$|P(E_{\text{cut}}) - P(\infty)| < 1 \text{ kbar}$$

¿Cuántas ondas planas? Cutoffs

Si quiere optimizar geometría, vea la convergencia de las fuerzas

Un criterio razonable

$$|F(E_{cut}) - F(\infty)| < 0.01 \text{ eV/\AA} \sim 0.0004 \text{ a.u.}$$

$$1 \text{ a.u.} = 1 \text{ Ry/1bohr} = 13.6/0.5292 \text{ eV/\AA}$$

¿Cuántas ondas planas? Cutoffs

Recuerde que para la densidad de carga hay un cutoff distinto.

Con pseudopotenciales de norma conservada

$$E_{cut}^n = 4 E_{cut}^\phi$$

Con pseudopotenciales ultrasuaves y PAW

$$E_{cut}^n = \alpha E_{cut}^\phi, \text{ típicamente } 6 \leq \alpha \leq 12$$

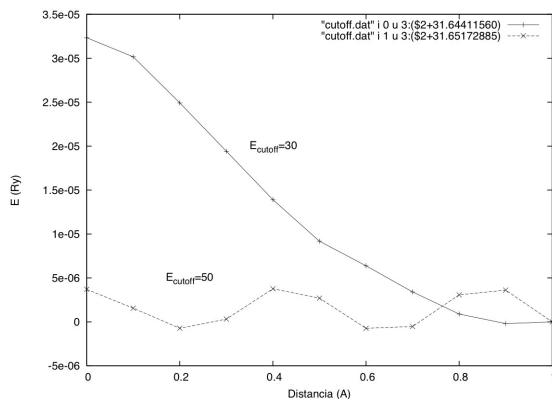
Recomendación si trabaja con PP ultrasuaves:

- Ponga un cutoff para la densidad de carga grande (600 Ry),
- Optimice el cutoff de las funciones de ondas (20-45 Ry).
- Finalmente reduzca el cutoff de la densidad de carga.

Cutoff de la densidad de carga y Fast Fourier Transform

$V_{xc}(n(\mathbf{r})) \Leftrightarrow V_{xc}(\mathbf{G}-\mathbf{G}')$ via Fast Fourier Transform

rompe la simetría de traslación en el espacio libre se restringe a la malla (grilla) de la FFT.



Energía de un átomo de oxígeno en la posición $(x,0,0)$ en una supercelda cúbica de 10\AA de lado. Las variaciones se deben al hecho de que la FFT restringe la simetría traslacional del espacio libre.

Puntos \mathbf{k}

$$E_{\text{celda}} = \frac{1}{N} \left[\sum_{\mathbf{k}} \sum_{i=1} f_{i,\mathbf{k}} \epsilon_{i,\mathbf{k}} - \int v_{xc}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{r}' + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \right],$$

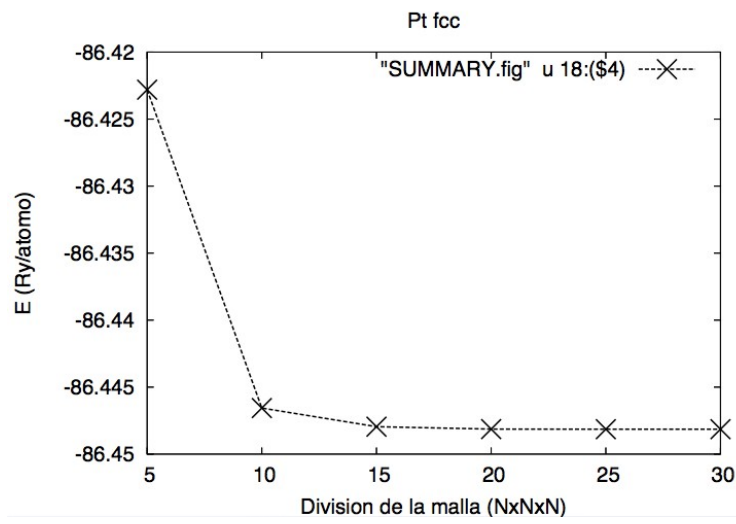
$$\mathbf{k} = \frac{n_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{n_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{n_3}{N_3} \mathbf{b}_3, \quad N = N_1 N_2 N_3 \text{ vectores}$$

$$E_{\text{celda}}(N_1, N_2, N_3) \rightarrow E \quad \text{cuando } N \rightarrow \infty.$$

En la práctica, afortunadamente converge para $N_i \sim 1-30$.

Mientras mas grande la celda menor N_i se necesita.

Puntos k



Eduardo Menendez, Grupo de Nanomaterials

Eduardo Menendez, GNM, Universidad de Chile. <http://www.gnm.cl>

Puntos k

Estrella del vector de onda: $\vec{k}' = T\vec{k}$,

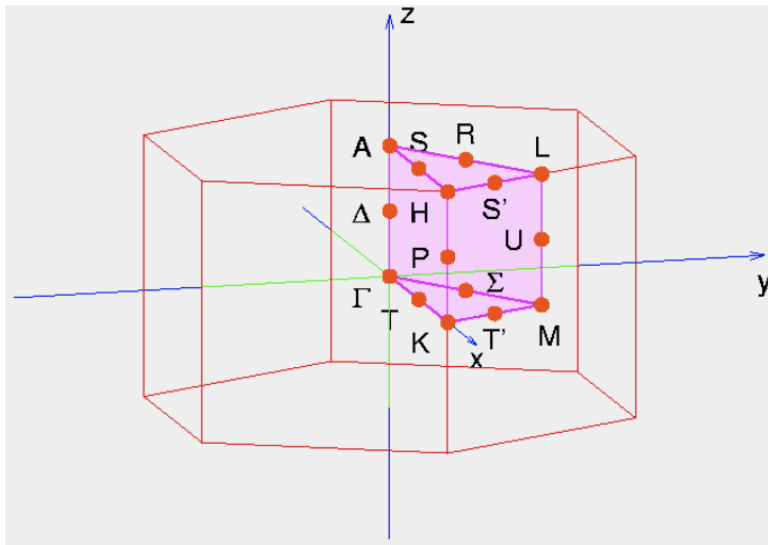
T es una operaci' on del grupo del vector de onda
(subconjunto del grupo puntual).

$$\psi_{i,T\vec{k}}(\vec{r}) = \psi_{i,\vec{k}}(T^{-1}\vec{r}), \quad E_i(T\vec{k}) = E_i(\vec{k})$$

$$\frac{1}{V} \sum_{\vec{k} \in \vec{BZ}} f(\vec{k}) \leftrightarrow \frac{1}{V} \sum_{\vec{k} \in IBZ} \sum_T f(T^{-1}\vec{k}) \rightarrow \sum_{\vec{k} \in Irr} w_{\vec{k}} f(\vec{k})$$

PWSCF Ver nosym=.true.verb/ false

Puntos k : Parte irreducible



Solamente se calculan funciones de onda para los puntos k no equivalentes por simetría. Para las demás, se hacen transformaciones de simetría en lugar de resolver las ecuaciones cuánticas.

Eduardo Menendez, Grupo de Nanomaterials

Eduardo Menendez, GNM, Universidad de Chile. <http://www.gnm.cl>